

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-288295

(P2001-288295A)

(43) 公開日 平成13年10月16日 (2001. 10. 16)

(51) Int Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 8 L 7/00		C 0 8 L 7/00	4 F 0 0 6
B 2 9 B 15/10		B 2 9 B 15/10	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	C F J	C 0 8 J 5/00	C F J 4 F 0 7 2
5/18	C F J	5/18	C F J 4 J 0 0 2
7/04	C F J	7/04	C F J L
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-100699 (P2000-100699)

(22) 出願日 平成12年4月3日 (2000. 4. 3)

(71) 出願人 000122298

王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72) 発明者 松林 克明

東京都江東区東雲一丁目10番6号 王子製
紙株式会社東雲研究センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生分解性組成物およびその成形物

(57) 【要約】

【課題】 自然環境での使用において優れた耐水性と湿潤強度を示し、可撓性が高く、使用後速やかに生分解される、安価な生分解性組成物及びその成形物を提供する。

【解決手段】 コーングルテンミール及び天然ゴムを主成分とする生分解性組成物。特に、コーングルテンミール：天然ゴムで30：70～70：30の範囲が良く、更に、生分解性可塑剤を含有しても良い。これらは、紙に含浸したり、溶融成形して使用できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 コーングルテンミール及び天然ゴムを主成分とする生分解性組成物。

【請求項2】 コーングルテンミールと天然ゴムとの重量比率が、コーングルテンミール：天然ゴムで30：70～70：30の範囲である請求項1に記載の生分解性組成物。

【請求項3】 更に、生分解性可塑剤を含有する請求項1または請求項2のいずれかに記載の生分解性組成物。

【請求項4】 セルロース繊維又は生分解性プラスチックからなるシートまたは成形体表面に、請求項1～請求項3のいずれかに記載の生分解性組成物からなる層が形成されている生分解性成形物。

【請求項5】 セルロース繊維からなるシートまたは成形体に、請求項1～請求項3のいずれかに記載の生分解性組成物が含浸されている生分解性成形物。

【請求項6】 請求項1～請求項3のいずれかに記載の生分解性組成物を溶融押出して形成される生分解性成形物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、自然環境での使用において優れた耐水性と湿潤強度を示し、可撓性が高く、使用後速やかに生分解される、生分解性樹脂組成物およびその成形物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、環境保護に向けた認識が深まるなかでプラスチック廃棄物の処理問題が重要視され、溶融成形方法でフィルム、シート、容器とし農業、園芸用途向けに使用するものについては、自然界で容易に分解する生分解性樹脂を、あるいは溶融紡糸方法で繊維化した不織布等の使い捨て用途向けに使用するものについては、コンポスト化が可能な生分解性樹脂を原料として用いる気運が高まっている。こうした状況下、各種の生分解性脂肪族ポリエステル樹脂が溶融成形、溶融紡糸のための用途としても開発されているが、価格が高く普及するには至っていない。また、生分解性脂肪族ポリエステル樹脂を用いた場合の問題点として、生分解速度が樹脂の化学構造と成形方法に由来する高次構造の影響を受けるため、生分解速度を制御することが難しく、環境中で使用した場合、必要な期間物性を維持させて、その後速やかに分解させるような生分解速度の調整ができないことが挙げられる。一方、天然物を原料とする多糖類系、蛋白質系は、生分解性と安全性に加えて価格が安く再生産可能なことから期待されているが、現在までのところ、生分解性ポリエステル樹脂並みの成形加工性、物性を有するものが得られていない。

【0003】 他方、印刷用紙、包装紙等に広く用いられている木材パルプ等からなる繊維シートは、セルラーゼによって生分解が進むため、ほとんどすべての土壤中で

優れた生分解性を有することが知られているが、耐水性がなく、自然環境で使用するためには、プラスチックと複合化して使用されている。しかしプラスチックには、一般的には生分解性がなく、自然環境下で使用するのには適しているとはいえない。そのため、生分解性脂肪族ポリエステルを繊維或いは粉末にして木材パルプ等からなる繊維シートに組み合わせ加熱処理することで、生分解性を維持しつつ耐水性、成形性等を繊維シートに付与する提案がなされている。例えば、特開平5-311600号公報にはポリカプロラクトンを使用することが、また特開平6-345944号公報、特開平8-269888号公報には各種脂肪族ポリエステルを使用することが提案されているが、脂肪族ポリエステルは価格が高く、安価な紙素材に適用するには価格面から難しい。また、生分解性脂肪族ポリエステルを木材パルプ等からなる繊維シートに、押出しコーティングすること、或いは生分解性脂肪族ポリエステルをエマルジョンにして塗布することも同様に開示されているが、価格面から普及するに到っていない。

【0004】 一方、近年生分解性プラスチックとして知られるようになった(C. M. Buchanan et al., J. Appl. Poly. Sci., 47, 1709 (1993) 他)セルロースアセテート、セルロースプロピオネートは、豊富な天然物であるセルロースをアセチル化、プロピオニル化することによって合成されるので、生分解性樹脂としては安価であり、安全性も高く、更にはアセチル基、プロピオニル基が生分解の過程で加水分解されるとセルロースと本質的に同じになり、セルロース繊維シートと複合化するのには最適なものであるが、融点が熱分解温度に近接しているため溶融成形加工が困難なため、可塑剤を配合した組成物として使用する必要があり、加工性の点から満足するものが得られていない。

【0005】 多糖類系のうちの澱粉系は、澱粉に変性ポリビニルアルコール等を組み合わせて成形加工性を付与した生分解性樹脂が知られているが、変性ポリビニルアルコールは天然物ではなく、また耐水性が不十分である、生分解性速度が遅いことから日用雑貨、産業資材等に幅広く使用するには、適切な材料とは言えない(特開平3-313333号公報、特開平3-79645号公報等)。

【0006】 多糖類系以外の天然物を利用した樹脂としては、蛋白質系、天然ゴム系が知られている。このうち、蛋白質系については、耐水性を有する小麦グルテンを使用した熱可塑性樹脂(特開平2-67109号公報、特開平5-17591号公報等)、同じくトウモロコシ蛋白を使用した熱可塑性樹脂(特開平6-125718号公報、特開平6-192577号公報等)が知られているが、蛋白質単独及び/又は可塑剤の系では、圧縮成形、射出成形程度の成形加工性しか有しておらず、

さらに可撓性が不十分なため、厚手の構造体向けに検討されているに過ぎない。また、これら蛋白質系を塗料として、食品、医薬品に使用する試みもあるが（特表平4-502102号公報、特開平4-217625号公報等）、物性、価格等の点から用途が限定されている。一方、ゼラチン、カゼインは、木材パルプからなる繊維シートと複合化することが古くから行われているが、耐水性、湿潤強度が不十分なため自然環境で使用される用途には向いていない。天然ゴム系については、合成ポリマーとともに紙に含浸する（特開平6-16834号公報）、澱粉、蛋白質、脂肪族ポリエステルを生分解性促進剤として配合して粘着剤に使用する（特開平7-26219号公報）技術が知られているが、生分解速度の点からは改善の余地が残されている。

【0007】したがって、十分な耐水性、湿潤強度及び可撓性を有し自然環境で使用するのに適したもので、かつ生分解性有する安価で再生産可能な組成物及びその成形物は、具現化するには到っていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的は、自然環境での使用において優れた耐水性と湿潤強度を示し、可撓性が高く、使用後速やかに生分解される、安価な生分解性組成物及びその成形物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者はかかる現状に鑑み、生分解性を有し安価で再生産可能な天然物を用いて、自然界での使用に耐える耐水性、湿潤強度を満足する生分解性組成物を開発するため、トウモロコシ粒から澱粉を分離した残さでトウモロコシ蛋白を主成分とするコーングルテンミールを使用することを考えた。コーングルテンミールは、ゼインとグルテリンと呼ばれる2種類の蛋白質と少量の澱粉、油脂等からなり、このうち配合量の多いゼインは疎水性アミノ酸を多く含むため耐水性を有することが知られている。コーングルテンミールに少量含まれる澱粉は、澱粉分解酵素、生澱粉分解酵素等で容易に除去することができるので、蛋白質の配合量を高めた改質コーングルテンミールとして使用することも可能である。このコーングルテンミールは脆弱で単独では使用できないが、多価アルコールのような可塑剤を加えることで、厚手の堅い構造体になることは知られているが、水に浸すと脆弱なものとなり、自然環境での使用において優れた耐水性と湿潤強度を得ることはできない。そこで、生分解性を有し安価で再生産可能でかつ生分解速度を調整することが可能な化合物をブレンドすることを考え、鋭意検討した結果、天然ゴムがコーングルテンミールと良好にブレンドできること、また天然ゴムの生分解性速度は一般に遅いため、生分解速度の早いコーングルテンミールと配合することで全体の生分解速度を調整できることを見出し、本発明を完成するに到っ

た。コーングルテンミールが天然ゴムと優れた生分解性組成物を形成できる理由は明確ではないが、天然ゴムは末端に蛋白質、脂質を有し、これがコーングルテンミールとの界面で相溶化剤的な働きをして、安定な海島構造を維持するためと推定される。

【0010】即ち、前記課題を解決するため、本発明は以下の（1）～（6）の構成を採用する。

（1）コーングルテンミール及び天然ゴムを主成分とする生分解性組成物。

（2）コーングルテンミールと天然ゴムとの重量比率が、コーングルテンミール：天然ゴムで30：70～70：30の範囲である前記（1）に記載の生分解性組成物。

（3）更に、生分解性可塑剤を含有する前記（1）または（2）のいずれかに記載の生分解性組成物。

（4）セルロース繊維又は生分解性プラスチックからなるシートまたは成形体表面に、前記（1）～（3）のいずれかに記載の生分解性組成物からなる層が形成されている生分解性成形物。

（5）セルロース繊維からなるシートまたは成形体に、（1）～（3）のいずれかに記載の生分解性組成物が含浸されている生分解性成形物。

（6）前記（1）～（3）のいずれかに記載の生分解性組成物を溶融押出して形成される生分解性成形物。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明で使用するコーングルテンミールは、ウェットミリングによるコーンスターチの製造工程で、外皮、胚芽及び澱粉を分離した部分の乾燥残さであり、代表的な例として、ゼイン、グルテリンと呼ばれる蛋白質が60～80重量%、澱粉が10～20重量%、残り脂質、色素、植物繊維等からなる混合物である。コーングルテンミールに含まれる澱粉は、ゼイン、グルテリンとは相溶性がなく、これら蛋白質に対しては填料、顔料的な作用となるため、 α 、 β -アミラーゼ、グルコアミラーゼ等の酵素を用いた分解、もしくは熱水による抽出等で除去して、改質コーングルテンミールとして使用することもできる。

【0017】更に、澱粉を除去したコーングルテンミールから、 $\text{pH} < 11.5$ 以下のアルカリ水溶液でグルテリンを除去してゼインを主成分として使用することも可能であるが、ややコスト高になる。

【0018】コーングルテンミールは、乾燥して水分含有量10重量%程度の粉末状のものが一般的であるが、乾燥前の固形分濃度10重量%程度のスラリー、或いはスラリーを粉碎したものを使用することができる。また、コーングルテンミール、改質コーングルテンミールは、酸、アルカリ、溶剤を用いて変性させて用いることもできる。一方、コーングルテンミールの蛋白質とよく似た

10

20

30

40

50

蛋白質を有する天然物素材に小麦グルテンと呼ばれるものがあり、やや高価であるが、コーングルテンミールに一部置き換えて使用することもできる。

【0019】天然ゴムは、ゴム樹から得られるラテックス中にゴム粒子として存在し、ゴム分の濃度30～40重量%、粒子径は大きいもので0.1～0.5 μ mと言われている。ラテックス中のゴム粒子の主成分は、シス-1,4-ポリイソプレンで、平均重合度は5000程度であるが、ゴム粒子表面はフォスフォリビッド、蛋白質の層で包まれていると言われている。本発明の生分解組成物は、この天然ゴムラテックスをゴム分60重量%程度に濃縮し、保存剤としてアンモニア等を加えられているもの、或いは天然ゴムラテックス中のゴム粒子を凝固させて分離、乾燥させたいわゆる生ゴムと呼ばれるものを使用することができる。

【0020】コーングルテンミールと天然ゴムとの配合は、コーングルテンミールと生ゴムをこの分野で通常使用される混練機で加熱して混合する方法、コーングルテンミールスラリー或いはスラリーを粉砕したものと天然ゴムラテックスを攪拌し均一にする方法、コーングルテンミールスラリー或いはスラリーを粉砕したものと天然ゴムラテックスを攪拌し均一にしたものを凝集させる方法等を用いることができる。

【0021】天然ゴムの配合量は、30～70重量%が好ましく、30重量%未満では、そのままでは所定の耐水性、湿潤強度及び可撓性が得られず、他の樹脂や可塑剤などの配合を要する。また、70重量%を越えると生分解速度が遅くなり、速やかな生分解性を要求される場合には問題となる。また、天然ゴムと同じイソプレンを繰り返し単位にもつ合成ポリイソプレンは、天然ゴムと同様な生分解性を有しているので天然ゴムの一部に置き換えて使用することも可能である。

【0022】本発明の生分解性組成物を塗料として使用する場合は、分散剤として、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースNa塩等のセルロース誘導体、多糖類系ガム、カゼイン、ゼラチン等の蛋白質或いはポリビニルアルコールを使用することができる。

【0023】コーングルテンミールと天然ゴムを主成分とする生分解性組成物の生分解性、機械的物性を調整するために可塑剤を配合することは好ましい。この場合使用できる可塑剤としては、生分解性であれば特に制限がなく、例えばエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール、ジエチルアジベート、ジエチルサクシネート、グリセリンモノアセテート、グリセリンジアセテート、グリセリントリアセテート、グリセリンモノラウレート、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノリノレート等の脂肪酸エステル、尿素、オクタデシルエチレンウレア等のウレア類、ラウリル酸、オレイン酸、リ

ノレン酸等の高級脂肪酸及びその脂肪酸低級アルコールエステル、コハク酸、リンゴ酸、クエン酸等の有機酸、ロジン、ロジンエステル、ワックス、ロウ、シェラック、テルペン等の天然物、ヒマシ油、ゴマ油、大豆油等の油脂、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等で平均分子量2000以下のポリエーテル、ポリエチレンアジベートジオール、ポリエチレンサクシネートジオール等の2塩基酸とグリコールからなり平均分子量2000以下のポリアルキレンアルカノエートポリオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリカプロラクトントリオール等で平均分子量2000以下のポリカプロラクトンポリオール等、或いは蛋白質の変性剤として知られる脂肪酸塩、脂肪酸スルホン酸塩、脂肪酸リン酸塩、脂肪酸アミン塩等の低分子脂肪酸塩等が挙げられ、1種類以上を組み合わせ使用することができる。可塑剤の配合量に関しては、コーングルテンミールと天然ゴムの合計重量100重量部に対して40重量部以下の範囲が好ましい。また、硫黄化合物、タンニン等の架橋剤も少量は配合することができる。

【0024】上記コーングルテンミール、天然ゴム及び可塑剤からなる本発明の生分解性組成物に加えて、物性を改良する目的で生分解性高分子を配合することは可能である。この場合配合可能な高分子として、脂肪酸ポリエステルでは、ポリアルキレンアルカノエート、ポリ α -ヒドロキシ酸、ポリ β -ヒドロキシアルカノエート、ポリ ω -ヒドロキシアルカノエート等を挙げられる。多糖類系では、アセチルセルロース、プロビオニルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース誘導体、アセチル澱粉、プロビオニル澱粉、酸化澱粉、ジアルデヒド澱粉等の澱粉誘導体、キチン、キトサン、アルギン酸、ペクチン、リグニン、ゼラチン、カゼイン、小麦グルテン、大豆タンパク、アラビアガム等の天然物、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレンビニルアルコール、ポリエチレン酢酸ビニル等の本質的生分解性が知られる合成高分子が挙げられる。これら高分子の配合量は、耐水性、湿潤強度等の物性を損なわない範囲であることが好ましい。

【0025】本発明の生分解性組成物に、特定の物性を改良する目的で熱劣化防止、熱着色防止用の安定剤として弱有機酸、フェノール化合物、エポキシ化合物、フォスファイト化合物、チオフォスファイト化合物等を単独または2種類以上混合して添加してもよい。また、その他酸化チタン等の無機系光分解促進剤、有機酸系の生分解促進剤、滑剤、帯電防止剤、潤滑剤等の添加剤、炭酸カルシウム、クレー、タルク等の無機顔料、生分解性の粉末、繊維を配合することは何らさしつかえない。

【0026】本発明のコーングルテンミール、天然ゴム、可塑剤、各種添加剤の混合に際して、ニーダー、2軸混練機、ロールミル、パンバリーミキサー、カウレス

ホモミキサー等通常使用されているものなら乾式、湿式、加熱式を問わず特に制限はなく用いられる。なお、本発明の生分解性組成物を熱可塑性樹脂として使用する場合は、混練物は、ストランドダイ等を用いてストランドとし、その後ペレタイザーでペレットにしておくことが好ましいこともある。

【0027】本発明の生分解性組成物は、セルロース繊維又は生分解性プラスチックからなるシートまたは成形体表面に、層を形成して使用することができ、また、セルロース繊維からなるシートまたは成形体に含浸して使用することができる。更には、生分解性組成物を溶融押出してシーまたは成形体に成形することができる。以下では、主として、シート表面に層を形成する方法、シートに含浸する方法、シート状に成形する方法を例として述べるが、対象物が成形体であっても、同様に成形できる。

【0028】本発明の生分解性組成物をセルロース繊維シートからなる支持体と複合するには、シート状支持体上に積層する方法及びシート状支持体中に存在させる方法がある。このうち、積層する方法としては、生分解性組成物を水分散液にしてシート状支持体上に塗布する、シートを溶融押出成形する際に支持体上に押出す、シートを成形後に支持体とラミネートする等通常用いられている方法を使用することができる。また、シート状支持体中に存在させる方法は、シート状支持体を生分解性組成物の水分散液に浸す、セルロース繊維シートを形成する際に生分解性組成物を予め配合する等通常用いられている方法を用いることができる。

【0029】セルロース繊維等からなるシート状支持体については、特に制限なく、上質紙、コート紙等各種の紙を用いることができる。本発明で用いられるセルロース繊維としては、機械パルプ(MP)、熱機械パルプ(TMP)、針葉樹晒クラフトパルプ(NBKP)、広葉樹晒クラフトパルプ(LBKP)、針葉樹未晒クラフトパルプ(NUKP)、広葉樹未晒クラフトパルプ(LUKP)等の木材パルプ、ケナフ、リンター、ワラ等の非木材パルプ、生分解性脂肪族ポリエステル系短繊維から少なくとも1種類を選択することができる。

【0030】本発明の生分解性組成物を、セルロース繊維シートの代わりに、ポリアルキレンアルカノエート、ポリ α -ヒドロキシ酸、ポリ β -ヒドロキシアルカノエート、ポリ ω -ヒドロキシアルカノエート等脂肪族ポリエステルからなるシート上の少なくとも片面に積層することもできる。この場合、本発明の生分解性組成物と積層することで、生分解性の制御、低コスト化を図ることができる。生分解性組成物からなる成形体における生分解性組成物は、セルロース繊維シート100重量部に対して5~100重量部が好ましい。100重量部を越えると生分解性複合シートの生産性が低下し、5重量部未満であると所望の耐水性、湿潤強度が得られず好ましく

ない。

【0031】本発明の生分解性組成物とセルロース繊維シートとの複合に関し、予め作製されたセルロース繊維シートの少なくとも片面に、生分解性組成物の水分散液を塗布する方法において、塗布に使用されるコーターとしては、通常この分野で使用されるバーコーター、ブレードコーター、グラビアコーター、マイクログラビアコーター、オフセットグラビアコーター等が挙げられる。塗布する場合、効率よく耐水性を実現するために、セルロース繊維シート表面に予め生分解性を有する下塗り層を設け、その上に水分散液を塗布し、表面付近に多く存在させることも有効な方法である。一方、含浸させる場合は、例えば適当時間含浸させた後、ロールの間を通過させて余分な水分散液を絞り取る方法を用いることができる。

【0032】本発明の生分解性組成物を水分散液として使用する場合、コーングルテンミールの粒子径を細かくするのが望ましく、機械粉碎法、凍結粉碎法、溶剤法(良溶剤へ溶解した後、貧溶剤で沈殿させ、回収後乾燥)等この分野で広く使用されている方法により、平均粒径5 μ m以下にするのが適当である。

【0033】本発明の生分解性組成物からなるシートの製造は、公知の押出成形機において加熱溶融した後、Tダイ或いはリングダイから押出し、押出された溶融物を引取り装置、空気圧等により延展させる方法が使用できる。シート状支持体上に直接シート押出す場合は一般的にはTダイが用いられる。溶融押出成形の際の温度は、ダイ内部の温度をいい、溶融押出成形温度の設定については、生分解性組成物の熱安定性が低下し、熱分解が顕著にならない程度で80~180 $^{\circ}$ C程度が好ましい。また、溶融押出成形する樹脂の溶融押出成形温度における溶融粘度は、剪断速度100sec $^{-1}$ において、1000~50000ポイズ程度が好ましい。本発明の生分解性組成物から製造されるシートは、100 μ m以下の厚みを有するものである。

【0034】本発明の生分解性組成物とセルロース繊維シートからなる支持体の接着性が不十分な場合は、両者の間に接着層を設けることができる。この場合接着層を構成する樹脂は、生分解性を有していれば特に制限なく、酸化澱粉、カチオン化澱粉等の多糖類、ゼラチン、カゼイン等の蛋白質、ポリビニルアルコール系樹脂等の合成樹脂等を単独もしくは2種類以上を組み合わせ使用することができる。このうち、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂と澱粉系のブレンド等のように生分解性に加えて溶融成形加工性を有していれば、共押出しにより接着層を設けると同時に本発明の生分解性組成物からなるシートをシート状基材上に積層することができる。

【0035】本発明の生分解性組成物は、熱安定性を有する範囲内で溶融成形加工を行える場合には、押出成

形、射出成形、ブロー成形等により、フィルム、シート、容器等の製造に利用できる。また、メルトブロー、スパンボンド（登録商標）等の溶融紡糸方法により、フィラメント、織布、不織布等の製造に利用することもできる。さらに、別の基材と組み合わせることで多層フィルム、複合フィラメント等に複合化することも可能である。また、熱安定性の点から、溶融成形性に乏しい場合には、適当な溶剤に溶かして、フィルム、繊維に成形することもできる。

【0036】生分解性は土壤中に埋設するか、或いは J I S - K - 6950 に準拠して、重量減少等から評価することは可能であるが、この試験は易分解性試験方法なので、本質的生分解性を調べるにあたっては、ASTM - D - 5338 あるいは生分解性組成物として使用されている化合物に馴化した微生物を含む土壌、活性汚泥等の制御された環境を用いることもできる。

【0037】本発明では、自然環境での使用において優れた耐水性、湿潤強度及び可撓性を示し、生分解速度をある程度制御可能な生分解性組成物及びその成形物を極めて安価かつ生産性が高い方法で得ることができ、従来ビニル系高分子をはじめとする合成高分子のベレット、ラテックスを溶融成形加工、塗布することで製造されてきた緩衝材、ゴミ袋、ラベル、トレー、卵パック、プラスチックダンボール、防湿、耐水包材等の容器包装分野、育苗ポット、飼料袋、肥料袋、ベタ掛けシート、マルチ等の農業資材分野、コンクリート型枠、補強材、結露防止フィルム等の建材分野、野外ポスター、広告等の印刷基材分野等の環境中で使用される用途から日用品に至る広い分野に適用できる。

【0038】

【実施例】以下実施例、比較例により本発明を更に詳しく説明するが、これらに限定されるものではない。

<実施例 1>コーングルテンミール（王子コーンスターチ製）の水分散液をサンドグライNDER 処理して、平均粒子径 2.5 μm 、固形分濃度 10 重量%として、コーングルテンミール水分散液 A とした。次にコーングルテンミール水分散液 A 120 g に対して、天然ゴムラテックス（固形分濃度 60 重量%、ハイアンモニアグレード）13 g を配合し、カウレスホモミキサーで 5 分間 1000 rpm で攪拌して均一な生分解性組成物水分散液 B を得た。前記生分解性水分散液 B をポリプロピレンシート上に塗布量が 50 g/m² になるように塗布した後、105℃の乾燥機で 5 分間乾燥し、剥離して、生分解性シートとした。得られた生分解性シートの耐水性、湿潤強度、引張り強度、伸度は以下に示す方法で評価した。

【0039】<実施例 2>前記コーングルテンミール水分散液 A 120 g に対して、天然ゴムラテックス（固形分濃度 60 重量%、ハイアンモニアグレード）10 g、グルセリン 1 g、尿素 1 g を配合し、カウレスホモミキ

サーにより 5 分間 1000 rpm で攪拌して均一な生分解性組成物水分散液 C を得た。生分解性水分散液 C をポリプロピレンシート上に塗布量が 50 g/m² になるように塗布した後、105℃の乾燥機で 5 分間乾燥し、剥離して、実施例 1 と同様に生分解性シートとした。

【0040】<実施例 3>カナダ標準フリーネス（以下 CSF と略す）で 520 m l に叩解した NBKP からなり、J I S - P - 8209 に準じて坪量 80 g/m² になるように作製したセルロース繊維シート上に、前記生分解性組成物水分散液 B をメイヤーバーを用いて、塗布量 20 g/m² になるように塗布した後、105℃の乾燥機で 5 分間乾燥し、生分解性シートを得た。

【0041】<実施例 4>カナダ標準フリーネス（以下 CSF と略す）で 520 m l に叩解した NBKP 100 重量部からなり、J I S - P - 8209 に準じて坪量 80 g/m² になるように作製したセルロース繊維シートを、前記生分解性水分散液 B に浸して、含浸量 20 g/m² になるように含浸した後、105℃の乾燥機で 5 分間乾燥し、生分解性シートを得た。

【0042】<実施例 5>コーングルテンミール（王子コーンスターチ製）180 g に対して、天然ゴム（スモークシートグレード）12 g を配合し、120℃に加熱したニーダーミキサー（東洋精機（株）製ラボプラスミル）により 5 分間 60 rpm で混合して均一な生分解性組成物を得た。この生分解性組成物を 120℃に加熱したプレスを用いて、50 g/m² の生分解性シートとした。

【0043】<比較例 1>実施例 1 で使用したコーングルテンミール水分散液 A をポリプロピレンシート上に塗布量が 50 g/m² になるように塗布した後、105℃の乾燥機で 5 分間乾燥し、剥離して、生分解性シートとした。

【0044】<比較例 2>実施例 1 で使用した天然ゴムラテックス（固形分濃度 60 重量%、ハイアンモニアグレード）をポリプロピレンシート上に塗布量が 50 g/m² になるように塗布した後、105℃の乾燥機で 5 分間乾燥し、剥離して、生分解性シートとした。

【0045】<比較例 3>カナダ標準フリーネス（以下 CSF と略す）で 520 m l に叩解した NBKP を用い、J I S - P - 8209 に準じて坪量 100 g/m² になるようにセルロース繊維シートを作製した。

【0046】<評価方法>

（1）耐水性は、生分解性シートを 20℃の水中でスターラーにより 1 時間ゆっくりと攪拌した後、外観から 3 段階に評価した。（○：変化なし、△：やや白化した、×：白化して崩壊した）

（2）強度、引張強度、引張伸度、湿潤引張強度（5 分水に浸漬）は、J I S - K - 7113 に準拠して測定した。

（3）生分解性複合シートは、縦横 10 cm 巾にカット

した後、東京都江東区の野外の土中（東京都江東区東雲1丁目10番6号、王子製紙（株）敷地内）25cmの深さに埋設し、1、3、6、9、12ヶ月経過後に取り出し、形態変化、重量変化から3段階に評価した（○：形態変化、重量減少とも著しい、△：形態変化、重量変化が認められる、×：形態変化、重量変化が認められない）。

*

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
コーングルテンミール 重量%	60	60	60	60	60	100	—	—
天然ゴム 重量%	40	30	40	40	40	—	100	—
可塑剤 重量%	—	—	—	—	—	—	—	—
グリセリン		5						
尿素		5						
耐水性	○	○	○	○	○	△	○	×
坪量 g/m ²	50	50	100	100	50	50	50	100
乾式強度 kg/mm ²	4.7	4.2	7.2	7.2	4.5	不可	2.8	6.2
湿式強度 kg/mm ²	4.8	4.0	2.3	2.3	4.3	不可	2.7	0.1
伸度 %	80	150	9	8	105	不可	650	6
生分解性	○	○	○	○	○	○	△	○

【0048】

【発明の効果】本発明は、自然環境での使用において優れた耐水性と湿潤強度を示し、可撓性が高く、使用后速やかに生分解される生分解性複合シートを提供するという効果を奏する。本発明の実施例1～5は、耐水性、湿

※潤強度、可撓性及び生分解性において優れた物性を有しているのに対して、比較例1のフィルムは脆弱であり、比較例2は生分解速度が遅く、比較例3は耐水性、湿潤強度がなく、自然環境で使用するのには適していない。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターマード (参考)

C 0 8 K 5/00

C 0 8 K 5/00

C 0 8 L 89/00

Z A B

C 0 8 L 89/00

Z A B

Fターム(参考) 4F006 AA02 AA12 AB02 AB05 BA10
CA06

4F071 AA11 AA70 AF02 AF15 AF21

AF52 AH01 AH05 BB06 BC01

4F072 AB03 AD01 AD02 AG06 AK16

4J002 AC01X AD03W AE033 AE053

AF013 AF023 CF033 CF193

CH023 EC046 EC056 EF056

EH046 EH056 EHL26 ET016

EV256 EW046 FD026 FD030

FD090 GA00 GG01 GG02

THIS PAGE BLANK (USPTO)